

25.09.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-247754

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-247754 ]

出 願 人

Applicant(s):

花王株式会社

REC'D 17 OCT 2003

WIPO

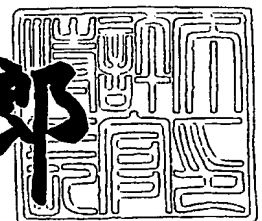
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3048799

【書類名】 特許願

【整理番号】 102K0174

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D21H 17/00

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 久保田 和男

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 明和 善平

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 ▲高▼橋 広通

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100063897

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 馨

    【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

    【識別番号】 100087642

    【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紙質向上剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然系カチオン性ポリマー（A）と、少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）とを含むポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤。

【請求項 2】 天然系カチオン性ポリマー（A）が、カチオン化澱粉及び／又はカチオン化セルロースである請求項 1 記載の内添用紙質向上剤。

【請求項 3】 ビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）のガラス転移温度（ $T_g$ ）が  $90^{\circ}\text{C}$  以下である、請求項 1 又は 2 記載の内添用紙質向上剤。

【請求項 4】 ビニルモノマーが脂肪酸ビニルエステルである、請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤。

【請求項 5】 天然系カチオン性ポリマー（A）の窒素含量が  $0.05 \sim 1$  重量％である、請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤。

【請求項 6】 天然系カチオン性ポリマー（A）の比率が、ポリマー粒子（B）100 重量部に対して  $5 \sim 200$  重量部である、請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤。

【請求項 7】 パルプシートの表面及び／又は内部に、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤を存在させたパルプシート。

【請求項 8】 パルプ 100 重量部に対して、内添用紙質向上剤を固形分換算で、 $0.05 \sim 20$  重量部含有する請求項 7 記載のパルプシート。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤とパルプを接触させるパルプシートの紙質向上方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の実施の形態】

本発明は、パルプシートの紙質向上に有用な内添用の添加剤に関する。

【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、環境への負担軽減や輸送コスト削減等の目的による紙の軽量化、抄造速度の高速化、脱墨パルプの増配合等により、紙の厚みが低下している。嵩高い紙が望まれる一方で、紙の剛度は厚みの3乗に比例するため、紙厚の低下は剛度の低下を引き起こす。

## 【0003】

紙の剛度は、高級感、抄造時や印刷時等の操業性、箱などの耐久性等に大きく影響を与え、剛度の低下は低級感を与える、操業時の紙詰まり、箱などの膨れを引き起こす。

## 【0004】

剛度を向上させる技術として、(1)単位パルプ量(坪量)を多くする、(2)紙力剤を用いる、等の方法が挙げられるが、(1)では必要なパルプ量が増加することや紙が重くなること、(2)は紙力(紙の破れにくさ)は向上し、剛度もある程度向上するが、満足するレベルには到達しない、等の問題がある。

## 【0005】

特開平8-170296号公報には、紙の内添剤としてメルカプト基を有するカチオン性のポリビニルアルコールを分散剤としたビニルモノマーあるいはジエン系モノマーの重合体微粒子からなる紙用の内添剤が開示されており、特開平11-302992号公報では、デンプンを糊化することなくデンプン粒子の形態を保持しつつ、(メタ)アクリルアミドを含むモノマーをグラフト共重合して得られるグラフト化デンプンを主成分とする製紙用添加剤が開示されているが、これらは、剛度に関しては或る程度の改善はされるものの、未だ不十分であった。

## 【0006】

また、紙の嵩を向上させる技術として、特許第2971447号公報には多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物が、特許第3283248号公報には離水度が4%以上でかつ嵩、白色度、不透明度の2つ以上を向上する紙質向上剤が開示されているが、剛度の向上も望まれている。

## 【0007】

本発明の課題は、パルプシートの剛度、嵩などを向上させる内添用紙質向上剤

を提供することである。特に、剛度向上剤として有用な内添用紙質向上剤を提供することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、天然系カチオン性ポリマー（A）と、少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）とを含むポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤に関する。

#### 【0009】

また、本発明は、パルプシートの表面及び／又は内部に、上記本発明の内添用紙質向上剤を存在させたパルプシートに関する。

#### 【0010】

また、本発明は、上記本発明の内添用紙質向上剤とパルプを接触させるパルプシートの紙質向上方法に関する。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の内添用紙質向上剤は、天然系カチオン性ポリマー（A）と少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー微粒子（B）とを含むエマルションからなる。本発明の内添用紙質向上剤が、剛度や嵩を著しく向上させる理由は必ずしも明らかではないが、天然系ポリマーは、パルプと類似構造であるために、パルプとの親和力が非常に強く、従来技術であるポリビニルアルコールに代表される合成系ポリマーとビニルモノマーを重合した微粒子からなる剤に比べ、著しい定着量の向上、定着後もしくは乾燥加熱時の剤のパルプ表面での濡れ拡がり性の向上による効率向上、剤／パルプ界面の固定化力向上等により、剛度や嵩が向上しているものと推察される。本発明の内添用紙質向上剤は剛度を向上効果が顕著であるので、剛度向上の目的で用いることが好ましい。

#### 【0012】

##### <天然系カチオン性ポリマー（A）>

本発明において使用される天然系カチオン性ポリマー（A）は、天然物より抽出や精製等の操作で得られるポリマー及びそのポリマーを化学的に修飾したもの

である。ポリマー骨格にグルコース残基を有するもの（澱粉残基やセルロース残基等）が好ましく、例えば、カチオン性澱粉若しくはカチオン性セルロース（特に水溶性でカチオン基が4級アンモニウムカチオン基であるものが好ましい）などが挙げられ、一種以上を単独で用いてもよいし、二種以上の混合物として用いてもよい。

## 【0013】

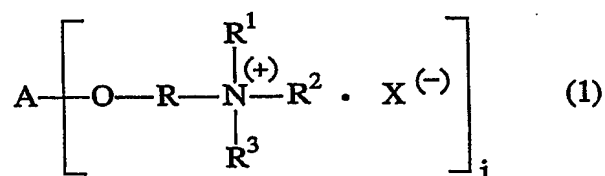
カチオン基とは、アンモニウム基、又はアミノ基が、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等により、中和されたものを含む。

## 【0014】

カチオン性澱粉又はカチオン性セルロースとしては例えば次式（1）に表わされるものが好ましい。

## 【0015】

## 【化1】



## 【0016】

（式中、

A：澱粉残基又はセルロース残基、

R：アルキレン基又はヒドロキシアルキレン基、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ：同じか又は異なって、アルキル基、アリール基、アラルキル基又は式中の窒素原子を含んで複素環を形成してもよい。

$X^-$ ：アンモニウム塩の対イオンを示す。

i：正の整数を示す。）。

## 【0017】

澱粉残基又はセルロース残基としては、澱粉又はセルロースから水酸基を i 個

除いたものが好ましく挙げられる。

【0018】

Rとしては、好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数1～3のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基が好ましく、ヒドロキシプロピレン基が特に好ましい。

【0019】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙げられる。 $X^-$ の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン、硫酸、スルホン酸、メチル硫酸、リン酸、硝酸等の有機アニオン等が挙げられる。 $i$ は、前述のカチオン置換度に対応して、決められる。

【0020】

本発明において、天然系カチオン性ポリマーは公知の方法で製造される。例えばカチオン化剤を用い、コーンスターチ等を水／アルコール系にてカチオン化した後、酢酸中和、水洗、乾燥する。分子量（水溶液粘度）調整は一般的には、カチオン化されたスラリーに塩酸等の強酸を加え、加温することにより容易に行われる。

【0021】

カチオン性澱粉は例えばアルカリ性条件下で、とうもろこし、馬鈴薯、タピオカ、小麦、米等からの生澱粉や化工澱粉にグリシジルトリメチルアンモニウムクロライド又は3-クロル-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドを反応させて得る事ができる。又、ジメチルアミノエチル化澱粉を4級化して得ることもできる。更に、澱粉に4-クロルブテントリメチルアンモニウムクロライドを反応させて得ることもできる。一方、カチオン性セルロースは例えばヒドロキシエチルセルロースに上記の反応を行うことにより得ることができる。

【0022】

天然系カチオン性ポリマーの窒素含量は、剛度向上の観点から0.05～1重量%が好ましく、0.07～0.9重量%が特に好ましい。剛度向上効果の点で



、窒素重量%（以下、N%と表記する）は0.05重量%以上が好ましく、また剛度向上効果の点で、1重量%以下が好ましい。N%はケルダール法（J I S K 8 0 0 1）で分析する。

#### 【0023】

天然系カチオン性ポリマーは、取り扱いの利便性やハンドリング性の他、生産性等を考慮した場合、エマルションの高固形分化が望まれることから、本発明の効果を阻害しない範囲で低分子量化することができる。天然系カチオン性ポリマーの分子量を水溶液粘度に置き換えて表した場合、50℃、7重量%水溶液粘度（B型粘度計、ローターNo. 2、60rpm）として40～10,000mPa・sが好ましく、50～8,000mPa・sがより好ましい。

#### 【0024】

天然系カチオン性ポリマーは、本発明の効果を阻害しない限り、老化防止等のためにヒドロキシアルキル基などのエーテル基やアセチル基などのエステル基などの官能基を導入してもよい。

#### 【0025】

本発明において、ポリマー粒子（B）をパルプに効果的に吸着させ、パルプシートの剛度を向上させるために、微粒子であるポリマー粒子（B）を構成するビニルモノマー100重量部に対して、天然系カチオン性ポリマーが5～200重量部であることが好ましく、5～150重量部が更に好ましく、7～120重量部が特に好ましい。

#### 【0026】

本発明において、重合安定性や機械的安定性の向上を図る目的で、天然系カチオン性ポリマーに天然系カチオン性ポリマー以外の、例えば合成系カチオン性ポリマーや非イオン性ポリマーを併用し用いても良い。合成系カチオン性ポリマーとしてはカチオン化ポリビニルアルコール、非イオン性ポリマーとしては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、可溶性澱粉等の半合成水溶性高分子；ポリビニルアルコール等の合成水溶性高分子が好ましい。天然系カチオン性ポリマー以外のポリマーの使用量は、ポリマー粒子（B）を構成するビニルモノマー100重量部に対して、0～100重量部用いることが好ましく。0～50

重量部用いることがさらに好ましい。

【0027】

<ポリマー粒子(B)>

本発明で用いられるポリマー粒子(B)は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が90℃以下が好ましく、80℃以下が更に好ましい。ポリマーのT<sub>g</sub>が90℃以下であると、紙の製造工程において、紙に含有された内添用紙質向上剤の一部ないし全量が溶融するため、剛度向上性能の点から好ましい。

【0028】

共重合体のT<sub>g</sub>は、「高分子の力学的性質」(化学同人出版 1969)の「2.4 共重合体のガラス転移の式」に基づいて、算出することが出来る。T<sub>g</sub>は、「POLYMER HANDBOOK Fourth Edition 1999 by John Wiley & Sons, Inc.」記載の数値を用いた。

$$1/T_g = \sum W_n / T_{g_n}$$

(T<sub>g</sub> : 共重合体のガラス転移点

T<sub>g<sub>n</sub></sub> : 単独重合体のガラス転移点

W<sub>n</sub> : 重量分率)。

【0029】

本発明で用いられるポリマー粒子は、ビニルモノマー由来の構成単位を含有するものである。構成するビニルモノマーのポリマー粒子中の含有量は特に限定はないが、50～100モル%が好ましく、特に80～100モル%が好ましい。ビニルモノマーとしては、ビニル化合物、ビニレン化合物、ビニリデン化合物、環状オレフィンが含まれ、下記に記載するものが好ましく挙げられる。

【0030】

(1) (メタ)アクリル酸メチル((メタ)アクリルとは、アクリル、メタクリル又はその混合物を示す。以下同じ。)、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル等の好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数1～4のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；

(2) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル及びピバリン酸ビニル等の炭素数1～18、好ましくは炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の脂肪酸とビニルアルコールとのエステルからなる脂肪酸ビニルエステル類；

(3) (メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-(メタ) アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ) アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、等の重合性不飽和基を有するアニオン性モノマー又はその塩が挙げられる。マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のようなポリカルボン酸は、酸無水物、部分エステル、並びに部分アミド又はそれらの混合物を含む。「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等）、アンモニウム塩（第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等）等が挙げられる。中でもナトリウム塩が最も安価であり好ましい。

#### 【0031】

(4) (メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-エチル(メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ) アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等の重合性不飽和基を有するノニオン性親水性基含有モノマーが挙げられる。

#### 【0032】

(5) N,N-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド、等の重合性不飽和基を有するアミノ基含有モノマー又はその酸中和物もしくはその四級化物等を具体的に挙げることができる。酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、

フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等が挙げられ、四級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-*n*-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。

## 【0033】

(6) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン

上記のビニルモノマー中、低級脂肪酸ビニルエステル類を用いるのが、紙の剛度を向上させるのに最も好ましい。本発明に用いられるポリマー粒子の製造方法としては、乳化重合、懸濁重合又は分散重合により得ることが出来る。

## 【0034】

## (ポリマーエマルション)

本発明において、エマルションには、前述のポリマー粒子(B)を、取り扱い易さの点から、固形純分で、好ましくは10~60重量%、更に好ましくは15~55重量%含有する。ポリマー粒子(B)の平均粒子径は、エマルションの安定性、パルプへの吸着性等の点から0.01~50 $\mu$ mが好ましく、0.1~30 $\mu$ mが更に好ましく、特に0.2~20 $\mu$ mが好ましい。

## 【0035】

本発明の紙質向上剤では、エマルション中の天然系カチオン性ポリマー(A)の比率が、ポリマー粒子(B)100重量部に対して5~200重量部、更に5~150重量部、特に7~120重量部であることが好ましい。この比率において、ポリマー粒子(B)の重量は、ポリマーを構成する全モノマーの合計の重量とする。

## 【0036】

本発明のエマルションは、分散媒を好ましくは40~90重量%、更に好ましくは45~85重量%含有する。分散媒は水であることが好ましいが、低級アルコールを含有していてもよい。低級アルコールとしては、炭素数1~3のメチル、エチル、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

## 【0037】

更に、防腐剤、殺菌剤の他、添加剤として炭酸カルシウム、タルク、ホワイ

カーボン等の充填剤、顔料等を含育していてもよい。

【0038】

(内添用紙質向上剤の製造)

本発明の内添用紙質向上剤には、前述のビニルモノマーを重合して得られるポリマー粒子(B)のエマルション(サスペンション、水分散体)を用いる。

【0039】

ポリマー粒子(B)の重合方法は、分散又は乳化安定剤として、一般のアニオン性、カチオン性、ノニオン性又は両性の界面活性剤、天然、半合成若しくは合成のアニオン性、ノニオン性、又は前述のカチオン性ポリマー等を用いる、乳化重合法、懸濁重合法、又は分散重合法が好ましい。

【0040】

例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；トリメチルスチアリルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等の陽イオン性及び両性の界面活性剤；ショ糖モノステアレート、ショ糖ジラウレート等のショ糖脂肪酸エステル、ソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステルのポリオキシアルキレン付加物等のノニオン性界面活性剤；デンプン及びその誘導体、エチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル、セルロース誘導体等の天然及び半合成ポリマー；ポリビニルアルコール及びその誘導体、マレイン化ポリブタジエン等の合成ポリマーが挙げられる。

【0041】

これらの中でも、前述の天然系カチオン性ポリマー(A)の存在下で、ビニルモノマーを重合する乳化重合法、懸濁重合法、又は分散重合法により製造されたものが好ましく、特に乳化重合法が好ましい。

【0042】

ビニルモノマーは、反応溶媒100重量部に対して、8～57重量部用いることが好ましい。反応溶媒としては、水又は低級アルコールが好ましく挙げられる

## 【0043】

重合開始剤としては、溶媒中に均一に溶解する過酸化物、有機又は無機過酸若しくはその塩、アゾビス系化合物の単独或いは還元剤との組合せによるレドックス系のものが用いられ、それらの代表的な例としては、例えば、*t*-ブチルパーオキシド、*t*-アミルパーオキシド、クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルイソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、シクロヘキシルハイドロパーオキシド、テトラリンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーアセテート、*t*-ブチルパーベンゾエート、ビス(2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアニリン等の第3級アミンとの組合せ等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、用いる系により異なるが、ビニルモノマー100重量部に対して、0.05~3重量部用いることが好ましい。

## 【0044】

反応温度は、好ましくは30~90℃、反応時間は、好ましくは30分~10時間位である。

## 【0045】

本発明では、反応終了後のエマルションを、そのまま内添用紙質向上剤として用いることが出来る。

## 【0046】

天然系カチオン性ポリマー(A)以外の分散又は乳化安定剤を用いた場合、重合後、エマルション中に、天然系カチオン性ポリマー(A)を、好ましくは室温で添加し、混合する。

## 【0047】

本発明において、重合安定性や機械的安定性、貯蔵安定性等を向上させるため、重合時にpH調整剤等の添加剤を用いてもよい。pH調整剤としてはリン酸、酒石酸等の酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液が重合系に添加される。

## 【0048】

## (紙質向上方法)

本発明において前述のエマルションを、パルプと、好ましくは室温で混合し、抄紙することにより、内添用紙質向上剤を、パルプシートの表面及び／又は内部に存在させたパルプシートが得られる。

## 【0049】

内添用紙質向上剤の使用量としては固形分換算で、パルプ100重量部に対し0.05～20重量部が好ましく、0.1～10重量部がさらに好ましい。剛度と嵩向上性能の点から内添量が0.05重量部以上が好ましく、またパルプシート本来の性能の点から20重量部以下が好ましい。

## 【0050】

後述する測定法により、剛度の向上率は、紙質剛度向上剤未添加のパルプシートを対照として、パルプ100重量部に対して内添用紙質向上剤を0.5～1.0重量部用いた時に、剛度が少なくとも1%向上することが好ましく、少なくとも2.5%向上することが更に好ましい。

## 【0051】

本発明の内添とは、パルプシートを製造する過程、つまり抄紙時において、パルプスラリーに添加する剤として用いられることを意味する。その添加場所としては、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、パルパーやリファイナー等の離解機や叩解機、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中に添加してもよいが、リファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加する等、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。

## 【0052】

本発明の内添用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、新聞用紙、非塗工印刷用紙、微塗工印刷用紙、塗工印刷用紙、情報用紙、段ボール用紙、白板紙に好適に用いられる。

### 【 0 0 5 3 】

#### 【発明の効果】

カチオン基を有する天然系カチオン性ポリマー（A）と少なくともビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）とを含むエマルションからなる内添用紙質向上剤を添加して抄紙することにより、剛度又は嵩の高い、あるいは両者とも高いパルプシート、特に剛度の高いパルプシートを得ることができる。

### 【 0 0 5 4 】

#### 【実施例】

以下の製造例、実施例において、%及び部は、特に記載しなければ重量%、重量部を表わす。

### 【 0 0 5 5 】

#### <エマルションの製造例>

##### ・エマルションI

還流冷却器、滴下ロート2、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えた2Lフラスコに、カチオン性澱粉A〔N%=0.6%、7%水溶液粘度260mPa・s（50℃、B型粘度計、ローターNo.2、60rpm）〕48.2g、イオン交換水695.0gを仕込み、90℃に加熱し溶解した。冷却後、エマルゲン150（非イオン性界面活性剤、20%水溶液、花王（株）製）29.3gと、あらかじめイオン交換水17.2gに75%リン酸水溶液1.9gと4%水酸化ナトリウム45.0gを混合した水溶液を添加した後、120rpmで攪拌し、窒素を吹き込みながら、60℃に昇温し、30分間保持した。次いで、酢酸ビニル（信越酢酸ビニル（株）製）20.4g、開始剤（V-50、アゾ系開始剤、和光純薬（株）製）1.1gをイオン交換水29.6gに溶解したものを添加し、15分間保持した。次いで、77℃に昇温した後、酢酸ビニル409.3g、メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製）11.0gの混合物、及び開始剤（V-



50) 0.9 g をイオン交換水 210 g に溶解したものを、それぞれ別々の滴下ロートから 3 時間かけ滴下、重合を行った。次いで 82℃ に昇温し 1 時間熟成した後、冷却し、取り出した。

【0056】

固形分濃度 30.8%、平均粒子径 2.63  $\mu\text{m}$  のカチオン性エマルション I を得た。

【0057】

・エマルション II

エマルション I の製造法に準じ、同様の装置を用い、カチオン性澱粉 A [N% = 0.6%、7% 水溶液粘度 260 mPa·s (50℃、B 型粘度計、ローター No. 2、60 rpm)] 40.6 g、ポリビニルアルコール (GL-05、重合度 500、鹼化度 88 mol%、日本合成化学 (株) 製) 6.9 g、イオン交換水 585.2 g を仕込み、90℃ に加熱し溶解した。冷却後、エマルゲン 150 (非イオン性界面活性剤、20% 水溶液、花王 (株) 製) 24.7 g と、あらかじめイオン交換水 14.5 g に 75% リン酸水溶液 1.58 g と 4% 水酸化ナトリウム 37.9 g を混合した水溶液とを添加した後、120 rpm で攪拌し、窒素を吹き込みながら、60℃ に昇温し、30 分間保持した。次いで、酢酸ビニル (信越酢酸ビニル (株) 製) 17.2 g、開始剤 (V-50、アゾ系開始剤、和光純薬 (株) 製) 0.9 g をイオン交換水 25.0 g に溶解したものを添加し、15 分間保持した。次いで、77℃ に昇温した後、酢酸ビニル 205.0 g、メタクリル酸 (三菱レイヨン (株) 製) 5.5 g、ジメチルアクリルアミド (試薬、和光純薬 (株) 製) 6.6 g の混合物、及び開始剤 (V-50) 0.35 g をイオン交換水 101 g に溶解したものを、それぞれ別々の滴下ロートから 3 時間かけ滴下、重合を行った。次いで 82℃ に昇温し 1 時間熟成した後、冷却し、取り出した。

【0058】

固形分濃度 23.5%、平均粒子径 0.52  $\mu\text{m}$  のカチオン性エマルション II を得た。

【0059】

・エマルションIII~XIII、XV~XVII

エマルションIIに準じ、カチオン性ポリマー及びポリマー粒子（B）のモノマー組成を表1に示すように変更しそれぞれを合成した（なお、イオン交換水の量は適宜変更した）。

【0060】

・エマルションXIV

カチオン性ポリマーを除いた以外は、エマルションIIの重合法及びモノマー組成に準じ、合成した。固形分濃度17.7%、平均粒子径1.85 $\mu$ mのエマルションXIVを得た。

【0061】

<物性測定方法>

（1）固形分濃度

エマルション中の固形分濃度は、赤外水分計（Kett, Infrared Moisture Determination Balance、FD-240）にて、150℃、20分間加熱条件で測定した。

【0062】

（2）平均粒子径の測定方法

エマルション中の分散粒子の平均粒子径は、レーザ回析／散乱式粒度分布測定装置LA-910（（株）堀場製作所製）にて測定した。平均粒子径はメジアン径を用いた。

【0063】

<実施例>

上記エマルションからなる紙質向上剤（以下、剤ともいう）を用いて、下記パルプ原料により抄紙した場合の剛度と嵩高性の向上を評価した。結果を表1、2に示す。

【0064】

〔パルプ原料〕

パルプ原料としては、LBKP（広葉樹晒パルプ）を、25℃で叩解機にて離

解、叩解して1%のLBKPスラリーとしたヴァージンパルプを用いた。このもののカナダ標準濾水度(JIS P 8121)は410mlであった。

#### 【0065】

##### 〔抄紙方法〕

ヴァージンパルプスラリーを抄紙後のパルプシートのパルプ坪量が $70\text{ g/m}^2 \pm 1\text{ g/m}^2$ になるように量り取り、次いで表1に示すように、本発明の実施例又は比較例の内添用紙質向上剤をパルプ100部当たり有効分〔天然系カチオン性ポリマー(A)とポリマー粒子(B)の総量〕で0.5%~5%内添し、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤー(面積 $625\text{ cm}^2$ )で抄紙し、パルプシートを得た。抄紙後のシートは、 $3.5\text{ kg/cm}^2$ で5分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い $105^\circ\text{C}$ で2分間乾燥した。乾燥されたパルプシートを $23^\circ\text{C}$ 、湿度5.0%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、クラークこわさを以下の方法で測定した。抄紙は各5枚、測定値は10回/紙1枚の平均値である。

#### 【0066】

##### 〔評価項目・方法〕

##### ・剛度向上率

紙質向上剤を内添した紙と無添加の紙について、それぞれクラークこわさ(JIS P 8143法による)を求め、下式にて算出する。結果を表1、2に示すが、実施例では内添量5%で剛度が7.6%以上、内添量0.5%では剛度が2.6%以上向上しているのに対し、比較例では内添量5%で剛度の向上は4.8%以下、内添量0.5%では剛度の向上は1.6%以下である。

剛度向上率(%) = (剤を内添した紙のクラークこわさ / 剤無添加紙のクラークこわさ - 1)  $\times$  100

##### ・嵩向上率:

紙質向上剤を内添した紙と無添加の紙について、それぞれ緊度(JIS P 8118による)を求め、下式にて算出する。

嵩向上率(%) = (1 / 剤を内添した紙の緊度 - 1 / 剤無添加紙の緊度) / (1 / 剤無添加紙の緊度)  $\times$  100

【0067】

【表1】

	カチオン性ポリマー(A)				モノマー組成 <sup>2)</sup> (%)				Tg (°C)	イオン交換				抄紙性能		
	種類 <sup>1)</sup>	N% (%)	粘度 (mPa·s)	モ/R-(1)	モ/R-組成 <sup>2)</sup> (%)			Na		(A)の 添加量 <sup>3)</sup> (%)	固形分 濃度 (%)	平均 粒子径 (μm)	内添量 (%)	剛度 向上率 (%)	平滑率 向上率 (%)	
					モ/R-(2)	モ/R-(3)	モ/R-(4)									
1	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 98.79	MAA 1.21	—	—	33	I	10	30.8	2.63	5.0	13.1	3.35	
2	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	—	36	II	20	23.5	0.52	0.5	5.1	3.13	
3	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	—	36	II	20	23.5	0.52	5.0	8.6	3.97	
4	カチオン化HEC	0.4	2210	St 65	MAA 1.21	BMA 33.79	—	69	XI	20	24.3	1.63	0.5	5.2	3.64	
5	カチオン化HEC	0.4	2210	St 65	MAA 1.21	BMA 33.79	—	69	XI	20	24.3	1.63	1.0	7.9	4.76	
6	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 49.58	MAA 2.43	DMAAm 2.91	ビハリツ酸ビニル 45.08	59	IX	20	33.3	1.45	0.5	4.9	3.64	
7	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 49.58	MAA 2.43	DMAAm 2.91	ビハリツ酸ビニル 45.08	59	IX	20	33.3	1.45	5.0	12.2	2.45	
8	カチオン化セルロース	0.5	1280	MMA 70	MAA 1.21	BA 28.79	—	40	I	20	23.3	1.72	0.5	5.0	3.45	
9	カチオン化セルロース	0.5	1280	MMA 70	MAA 1.21	BA 28.79	—	40	I	20	23.3	1.72	1.0	8.9	5.31	
10	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 94.66	MAA 1.21	DMAAm 1.45	—	34	X	10	39.0	0.94	0.5	10.5	3.40	
11	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 94.66	MAA 1.21	DMAAm 1.45	—	34	X	10	39.0	0.94	5.0	26.0	5.46	
12	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 100	—	—	—	32	XIII	10	32.7	0.66	0.5	5.3	3.94	
13	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 100	—	—	—	32	XIII	10	32.7	0.66	5.0	25.9	7.19	
14	I-ΣK-36	0.35	1130	VAc 100	—	—	—	32	V	20	23.9	0.53	0.5	6.4	2.14	
15	I-ΣK-36	0.35	1130	VAc 100	—	—	—	32	V	20	23.9	0.53	1.0	9.7	2.34	
16	I-ΣK-100	0.2	2500	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	—	36	IV	20	20.5	12.7	0.5	3.2	1.76	
17	I-ΣK-100	0.2	2500	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	—	36	IV	20	20.5	12.7	1.0	24.6	1.65	
18	カチオン化澱粉B	0.8	2000	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	—	36	III	20	23.3	0.52	5.0	8.5	5.47	
19	I-ΣK-250	0.2	52	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	—	36	VII	102	22.0	19.4	0.5	2.6	5.38	
20	I-ΣK-250	0.2	52	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	—	36	VII	102	22.0	19.4	2.0	9.3	4.71	

実施例

実施例

【0068】

【表2】

	カチオン性ポリマー(A)			ポリマー粒子(B)					イミダゾン					抄紙性能		
	種類 <sup>1)</sup>	N% (%)	粘度 (mPa·s)	モノマー組成 <sup>2)</sup> (%)			T <sub>g</sub> (°C)	No.	(A)の 添加量 <sup>3)</sup> (%)	固形分 濃度 (%)	平均 粒子径 (μm)	内添量 (%)	剛度 向上率 (%)	滑向上率 (%)		
				モノマー-(1)	モノマー-(2)	モノマー-(3)										
実施例	21	I-ZK-500	0.2	4650	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	36	VI	20	23.4	13.1	0.5	22.3	0.94	
	22	I-ZK-500	0.2	4650	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	36	VI	20	23.4	13.1	1.0	12.6	1.67	
	23	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	36	VII	41	23.7	0.42	0.5	12.1	5.86	
	24	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	36	VII	41	23.7	0.42	5.0	7.8	6.32	
	25	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 98.55	DMAAm 1.45	—	33	XII	10	29.5	0.43	0.5	7.6	5.20	
	26	カチオン化澱粉A	0.6	260	VAc 98.55	DMAAm 1.45	—	33	XII	10	29.5	0.43	5.0	9.1	6.90	
比較例	1	無添加	—	—	VAc 94.9	MAA 2.32	DMAAm 2.78	33	XIV	—	17.7	1.85	5.0	-2.4	-0.06	
	2	PVA-2	0.3	11	VAc 99.13	AA 0.87	—	33	XV	53.5	28.6	4.37	0.5	1.6	0.08	
	3	PVA-2	0.3	11	VAc 99.13	AA 0.87	—	33	XV	53.5	28.6	4.37	5.0	4.8	1.34	
	4	PVA-1	—	15	St 95	GMAC 5	—	>100	XVI	10	41.5	4.35	0.5	0.7	0.71	
	5	PVA-1	—	15	St 95	GMAC 5	—	>100	XVI	10	41.5	4.35	1.0	-9.4	0.1	
	6	PVA-1	—	15	St 95	GMAC 5	—	>100	XVII	15	32.0	5.52	0.5	-5.6	1.45	
	7	PVA-1	—	15	St 95	GMAC 5	—	>100	XVII	15	32.0	5.52	5.0	-11.2	1.33	

【0069】

(注)

1) 各カチオン性ポリマーは以下の通りである。

- ・カチオン化HEC：和光純薬（株）製
- ・カチオン化セルロース：和光純薬（株）製
- ・エースK-36、K-100、K-250、K-500：カチオン化澱粉（王子コーンスターチ（株）製）
- ・カチオン化澱粉B：N% = 0.8%、7%水溶液粘度2000 mPa・s
- ・PVA-1：メルカプト変性ポリビニルアルコール（M-115、重合度1500、クラレ（株）製）
- ・PVA-2：カチオン化ポリビニルアルコール（C-506、重合度600、クラレ（株）製）

2) 各モノマーは以下の通りである。

- ・VAc：酢酸ビニル
- ・St：スチレン
- ・MAA：メタクリル酸
- ・AA：アクリルアミド
- ・GMAC：メタクリル酸ヒドロキシプロピルメチルアンモニウムクロライド
- ・DMAAm：ジメチルアクリルアミド
- ・MMA：メタクリル酸メチル
- ・BMA：メタクリル酸ブチル
- ・BA：アクリル酸ブチル

3) (A) の添加量は、ポリマー粒子 (B) のモノマー組成におけるビニルモノマーに対する重量%である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パルプシートの剛度、嵩などの紙質を向上させる内添用添加剤を提供する。

【解決手段】 天然系カチオン性ポリマー（A）と、ビニルモノマー由来の構成単位を含有するポリマー粒子（B）とを含むポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
氏 名 花王株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月18日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
氏 名 花王株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**